

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

C 07 c, 31/18  
C 08 g, 17/06

52

Deutsche Kl.:

12 o, 5/03  
39 b5, 17/06

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 1957 591

Aktenzeichen: P 19 57 591.8

Anmeldetag: 15. November 1969

Offenlegungstag: 27. Mai 1971

30

32

33

31

Ausstellungspriorität: —

Unionspriorität

Datum: —

Land: —

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von 2,2-Dimethylpropandiol-(1,3)

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, 6700 Ludwigshafen

Vertreter: —

72

Als Erfinder benannt: Merger, Franz, Dr.; Fuchs, Werner, Dr.; 6700 Ludwigshafen;  
Winderl, Siegfried, Dr., 6900 Heidelberg;  
Haarer, Erich, Dr.; 6702 Bad Dürkheim

Benachrichtigung gemäß

2

O

00

Badische Anilin- &amp; Soda-Fabrik AG

Unser Zeichen: O.Z. 26 483 WB/Be

6700 Ludwigshafen, 14. Nov. 1969

Verfahren zur Herstellung von 2,2-Dimethylpropandiol-(1,3)

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2,2-Dimethylpropandiol-(1,3) durch Umsetzung von Isobutyraldehyd und Formaldehyd in Gegenwart von tertiären Aminen und anschlie-Bender Hydrierung des Umsetzungsgemisches mit Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren.

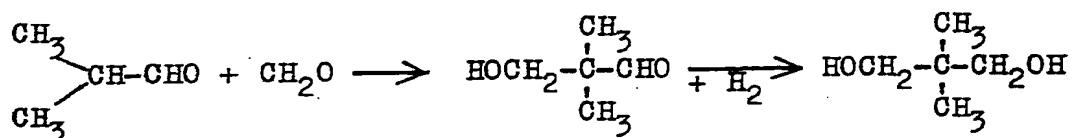
Es ist aus der US-Patentschrift 2 400 724 bekannt, daß man Isobutyraldehyd und Formaldehyd in Gegenwart von einem Alkalihydroxid zu 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropanal umsetzen (Aldolisierung) und den Endstoff mit Wasserstoff in Gegenwart eines Hydrierkatalysators zu 2,2-Dimethylpropandiol-(1,3) hydrieren kann. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, daß das Aldolisierungsgemisch in der Regel als Nebenprodukt auch Isobutyraldol (2,2,4-Trimethyl-3-hydroxy-pentanal) und als Folge von Cannizzaro- sowie Tschitschenko-Reaktionen Salze organischer Säuren bzw. Ester enthält. Die Katalysatoren selbst sowie die gebildeten Alkali-Salze organischer Säuren erschweren die Hydrierung und verursachen darüber hinaus bei der Isolierung durch Destillation teilweise Zersetzung des Endstoffes. Isobutyraldehyd wird zu 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3 hydriert, während durch Tschitschenko-Reaktion gebildete Ester, z.B. das Isobutyrat und Hydroxypivalat des 2,2-Dimethylpropandiol-(1,3) unter den für die Hydrierung von 2,2-Dimethyl-3-hydroxy-propanal optimalen Bedingungen nicht hydriert werden. Ausbeute und Reinheit des Endstoffes sind daher unbefriedigend, im großtechnischen Maßstab ist das Verfahren unwirtschaftlich.

Zur Vermeidung dieser Nachteile empfiehlt die deutsche Auslegeschrift 1 014 089 die Isolierung des 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropanals vor der Hydrierung. Zur Zerstörung des Anteils von 10 bis 15 % an dem instabilen Hydroxypivalinsäureester im rohen 2,2-Dimethylpropandiol-(1,3) nach der Hydrierung beschreibt die US-Patentschrift 2 895 996 eine Reinigung durch Verseifung mit Alkali und Wasserdampfdestillation des Verseifungsgemisches.

Ein weiteres Verfahren (französische Patentschrift 1 230 558) verwendet wasserfreie Lösungen von Formaldehyd in polaren Lösungsmitteln, z.B. Alkoholen oder Chlorverbindungen, und entsprechend lösliche Umsetzungskatalysatoren, liefert aber trotz mehrerer Reinigungsoperationen nach der Hydrierung keinen in der Reinheit befriedigenden Endstoff. In der britischen Patentschrift 1 017 618 wird eine Umsetzung mit dem teuren Paraformaldehyd anstelle von Formaldehyd in Abwesenheit von Wasser mit Triäthylamin als Katalysator beschrieben, wobei der Katalysator vor der Hydrierung abgetrennt wird. Der Endstoff enthält auch bei diesem Verfahren beträchtliche Anteile an Produkten einer Tischtschenko-Reaktion, die die Aufarbeitung und die Ausbeute am Endstoff beeinträchtigen. Bei einem weiteren Verfahren (britische Patentschrift 1 048 530) wird 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropanal gleichzeitig mit Isobutyraldehyd in Gegenwart eines Kupfer-Chromoxid-Katalysators hydriert. Auch bei diesem Verfahren treten zahlreiche Nebenprodukte in deutlichem Maße auf. Wirtschaftlich einschränkend ist der Zwang, die anfallenden Mengen Isobutanol weiterzuverarbeiten. Um größere Verluste an den Ausgangsstoffen der Hydrierung zu vermeiden, muß die wäßrige Phase wieder dem Hydrierungsreaktor zugeführt werden, was die Menge an Nebenprodukten noch erhöht. In der deutschen Offenlegungsschrift 1 804 984 wird empfohlen, die Umsetzung der Aldehyde in Gegenwart von einem Alkohol mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen durchzuführen, den Alkohol und den Überschuß an Isobutyraldehyd dann durch Destillation zu entfernen, aus der wäßrigen Restlösung das 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropanal mit organischen Lösungsmitteln zu extrahieren und schließlich den Extrakt zu waschen, um Salze zu entfernen. Auch bei allen diesen Verfahren befriedigen im großtechnischen Maßstab die Wirtschaftlichkeit der Arbeitsweise und die Ausbeute an reinem Endstoff nicht.

Es wurde nun gefunden, daß man 2,2-Dimethylpropandiol-(1,3) durch Umsetzung von Isobutyraldehyd und Formaldehyd in Gegenwart eines basischen Katalysators und anschließender Hydrierung des gebildeten 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropanals in Gegenwart eines Hydrierkatalysators vorteilhaft erhält; wenn man die Umsetzung der Aldehyde in Gegenwart von tertiären Aminen durchführt und das anfallende Reaktionsgemisch mit Wasserstoff hydriert.

Die Umsetzung läßt sich durch die folgenden Formeln wiedergeben:



Im Hinblick auf die bekannten Verfahren liefert das Verfahren nach der Erfindung 2,2-Dimethylpropandiol-(1,3) auf einfacherem und wirtschaftlicherem Wege in guter Ausbeute und Reinheit ohne wesentliche Bildung von Nebenprodukten und Zersetzungsprodukten. Zusätzliche Reinigungsoperationen oder Zusatzstoffe, die vor der Hydrierung entfernt werden müssen, sind nicht notwendig.

Überraschend werden diese vorteilhaften Ergebnisse auch ohne Abtrennung der Salze, die bei der Umsetzung der Aldehyde gebildet werden, vor der Hydrierung oder vor der anschließenden Destillation erzielt. Da vor der Hydrierung im Reaktionsgemisch keine wesentlichen Mengen an Ester vorliegen, brauchen extreme und damit kostspielige Hydrierbedingungen nicht angewendet zu werden. Der Endstoff enthält in der Regel nur Verunreinigungen von weniger als 0,2 Gew.-% Ester.

In der ersten Reaktionsstufe wird Formaldehyd in einem Molverhältnis von 0,5 bis 1,5, vorzugsweise 1 bis 1,1 Mol zu 1 Mol Isobutyraldehyd umgesetzt. Zweckmäßig verwendet man ihn in Gestalt einer wäßrigen, z.B. 37 gewichtsprozentigen Formalinlösung, die gegebenenfalls auch mit Methanol stabilisiert sein kann.

Die Umsetzung der 1. Stufe wird in der Regel bei einer Temperatur zwischen 20 und 100°C, vorzugsweise zwischen 60 und 95°C, kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt. Wenn auch Unterdruck oder Überdruck angewendet werden können, ist die Reaktion bei Normaldruck die vorteilhafte Ausführungsform. Im allgemeinen verwendet man nur Wasser als Lösungsmittel, wobei die durch die Formalinlösung zugeführte Wassermenge in der Mehrzahl der Fälle genügt. Die Menge an Wasser liegt zweckmäßig zwischen 15 und 50 Gew.%, bezogen auf das Reaktionsgemisch.

Die Reaktion der 1. Stufe wird in Gegenwart von tertiären Aminen als Katalysatoren, in der Regel in einer Menge von 0,5 bis 25, vorteilhaft von 2 bis 10 Molprozent, bezogen auf Isobutyraldehyd, durchgeführt. Bevorzugt sind Amine mit einer Basenkonstante von mindestens  $10^{-6}$ . Es kommen cycloaliphatische, araliphatische, aromatische, heterocyclische und insbesondere aliphatische tertiäre Amine für das Verfahren in Betracht, wobei die am Stickstoffatom befindlichen Substituenten gleich oder verschieden sein können. Tertiäre Mono- oder Polyamine, z.B. Diamine, sind verwendbar. Geeignete Amine sind z.B. Trimethyl-, Triäthyl-, Methyl-diäthyl-, Methyl-diisopropylamin, Tributylamin; Dimethyl-tert-butylamin; N,N'-Tetramethyl-äthylendiamin, Cyclohexyl-dimethylamin; Tribenzylamin, N-Methyl-pyrrolidin, N-Methyl-piperidin, N,N'-Dimethylpiperazin, N-Methylmorpholin, Triäthanolamin. Die Reaktionszeit der 1. Stufe beträgt in der Regel 3 bis 180, vorteilhaft 10 bis 30 Minuten.

Man wählt zweckmäßig ein Amin, dessen Siedepunkt unter  $100^{\circ}\text{C}$  liegt, so daß das freie Amin bereits nach der Aldolisierung leicht abdestilliert werden kann und der Siedepunkt des gegebenenfalls enthaltenen tertiären Ammoniumformiats unter dem Siedepunkt von 2,2-Dimethylpropandiol-(1,3) liegt. Beispielsweise liegt der Siedepunkt von Triäthylammoniumformiat bei  $89^{\circ}\text{C}$  und 10 Torr. Hierdurch ist die Vorabtrennung des tertiären Ammoniumformiats als Vorlauf bei der Destillation des 2,2-Dimethylpropandiol-(1,3) nach der Hydrierung möglich. Tertiäre Amine, deren Neutralisationsprodukt mit Ameisensäure nicht bzw. schwierig durch Destillation abzutrennen ist, können gegebenenfalls ohne Nachteil durch Überleiten des rohen Hydrierungsgemisches über einen vorzugsweise sulfonsauren Kationenaustauscher entfernt werden.

Anstelle der tertiären Amine können auch solche tertiären Aminogruppen tragende, basische, insbesondere makroporöse Ionenaustauscher verwendet werden, z.B. Poly-(dimethyl-amino-alkylstyrol). In der Regel wird man im Falle der Austausch im kontinuierlichen Betrieb längere Verweilzeiten wählen, z.B. bei Verwendung von makroporösem Poly-(dimethylaminoalkylstyrol) 3 bis 15 Stunden, vorzugsweise 5 bis 10 Stunden.

Die Reaktion der 1. Stufe kann wie folgt durchgeführt werden: Isobutyraldehyd, Formalin und das Amin werden bei Raumtemperatur in den genannten Verhältnissen durch Rühren vermischt, z.B. in einem Rührkessel. Die exotherm verlaufende Reaktion kann durch Erhitzen, zweckmäßig unter Rückfluß, beschleunigt werden. Das Reaktionsgemisch wird nun während 20 bis 40 Minuten bei der Reaktionstemperatur gehalten. Während der Reaktionszeit kann die Reaktionstemperatur innerhalb des angegebenen Intervalls noch ansteigen, z.B. kann man die Reaktion bei 60°C beginnen und das Gemisch nach Zugabe des Amins unter Rückfluß bis auf 95°C erhitzen. Man kann in entsprechender Weise das Gemisch auch in einem Rohrreaktor, der zur Förderung der Durchmischung mit Füllkörpern beschickt ist, mit Verweilzeiten von 20 bis 60 Minuten und bei einer Temperatur von 90 bis 95°C umsetzen.

Das anfallende Reaktionsgemisch enthält den Endstoff in solcher Reinheit, daß man es vorteilhaft ohne Isolierung von 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropanal der Hydrierung zuführt. Die Verunreinigungen bestehen aus Estern, Aldoxanen und Acetalen des 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropanals sowie aus dem Formiat des entsprechenden tertiären Amins und liegen im allgemeinen in einer Menge von 2 bis 6 Gew.%, bezogen auf 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropanal, vor. Das tertiäre Amin kann nach der Aldolisierung oder nach der Hydrierstufe durch Destillation zurückgewonnen werden.

Bevorzugte Hydrierkatalysatoren sind im allgemeinen ein oder mehrere Metalle mit einer Ordnungszahl zwischen 24 und 29, in der Regel Kobalt-, Kupfer-, Mangan- und/oder Nickelkatalysatoren, z.B. entsprechende Sinterkatalysatoren. Die Metalle können im Katalysator auch in Form ihrer Oxide und/oder im Gemisch mit Phosphorsäure vorliegen. Vorteilhafte Katalysatoren der genannten Art enthalten zwischen 3 und 30 Gew.% Kupfer, 0,5 und 10 Gew.% Mangan und 10 und 80 Gew.% Kobalt oder Nickel. Hierzu treten gegebenenfalls 0,1 bis 5 Gew.% Phosphorsäure, bezogen auf die Metallmenge.

Der Hydrierkatalysator wird in der Regel bei der Hydrierung in einer Menge von 5 bis 30 Gew.%, bezogen auf 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropanal, verwendet. Er kann im Gemisch mit einem für die Hydrierung geeigneten Trägermaterial, z.B. Siliciumdioxid, zur

Anwendung gelangen, wobei in der Regel die Menge des Katalysators 10 bis 40 Gew. % des Gemisches von Katalysator und Träger beträgt.

Sehr gute Ergebnisse liefern z.B. folgende Katalysatormischungen:

- a) 70,5 % Co, 19,7 % Cu, 5,4 % Mn, 4,2 % Phosphorsäure
- b) 15 % Ni, 6,1 % Cu, 1,5 % Mn, 0,9 % Phosphorsäure auf  $\text{SiO}_2$
- c) 15 % Ni, 5,2 % Cu, 1,3 % Mn auf  $\text{SiO}_2$

Mit diesen Katalysatoren können nach dem Verfahren der Erfindung auch in Anwesenheit von bis 70 Gew. % Wasser, vorteilhaft 30 bis 40 Gew. %, im Reaktionsgemisch die genannten, vorteilhaften Ergebnisse erzielt werden, wobei z.B. im Falle des Katalysators a) auch nach mehr als 4 000 Betriebsstunden keine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit und der Selektivität beobachtet wird.

In der Regel werden dem Reaktionsgemisch am Anfang und im Verlauf der Hydrierung solche Mengen an Wasserstoff zugeführt, daß sich bei der Hydrierungstemperatur stets ein entsprechender Reaktionsdruck, zweckmäßig zwischen 150 und 300 at, einstellt. Die Hydrierung wird im allgemeinen bei einer Temperatur zwischen 80 und 200°C, vorzugsweise zwischen 120 und 190°C, diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt. Zur entsprechenden Druckeinstellung können auch inerte Gase wie Stickstoff verwendet werden. Die Verweilzeiten im Hydrierraum betragen in der Regel zwischen 15 und 300 Minuten. Die Hydrierung kann wie folgt durchgeführt werden: Das Reaktionsgemisch der 1. Stufe wird nach oder ohne Abtrennung des Amins über eine Kolonne mit Hilfe von Einspritzpumpen in einen mit dem Katalysator beschickten Hochdruck-Hydrierreaktor eingeführt und bei den genannten Bedingungen von Temperatur und Druck mit Wasserstoff hydriert. Der Reaktor-Austrag wird entweder unmittelbar in eine kontinuierlich arbeitende Fraktionierkolonne eingeführt oder in Vorratsbehältern gesammelt und chargenweise fraktioniert. Die Bodenzahl beträgt zweckmäßig 10 bis 40, vorzugsweise 15 bis 20. Man wählt im allgemeinen den Kolonnendruck so, daß der Siedepunkt des Endstoffes höher liegt als sein Schmelzpunkt (Fp 129°C), d.h. oberhalb 50 Torr. Das Verfahren kann voll oder gegebenen-

falls auch teilweise kontinuierlich durchgeführt werden.

Das nach dem Verfahren der Erfindung herstellbare 2,2-Dimethylpropandiol-(1,3) ist ein wertvoller Ausgangsstoff für die Herstellung von Schmiermitteln, Kunststoffen, Lacken und Kunstharzen, z.B. entsprechenden Polyestern. Bezüglich der Verwendung wird auf die genannten Veröffentlichungen und Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Band 15, Seiten 292 ff verwiesen.

Die in den Beispielen angegebenen Teile bedeuten Gewichtsteile. Sie verhalten sich zu den Volumenteilen wie Kilogramm zu Liter.

#### Beispiel 1

144 Teile Isobutyraldehyd und 162 Teile 37%ige wäßrige Formaldehydlösung werden unter Stickstoff auf 60°C erhitzt. Man läßt unter Rühren und Rückflußkühlung während 5 Minuten 20 Teile Triäthylamin zufließen, erhitzt während 10 bis 15 Minuten auf 93 bis 95°C, hält das Reaktionsgemisch weitere 10 Minuten bei dieser Temperatur und destilliert während der letzten 5 Minuten 20 bis 25 Teile Triäthylamin und Wasser ab. Das homogene Gemisch wird dann in einen mit Stickstoff gespülten Rollautoklaven, der mit 30 Teilen eines reduzierten Katalysators (15 Gew.% Nickel, 5,2 Gew.% Kupfer und 1,3 Gew.% Mangan auf Kieselsäureträger) beschickt ist, eingeführt.

Man gibt zunächst 100 at Wasserstoff zu, steigert die Temperatur auf 150°C und vervollständigt die Hydrierung bei 280 at Wasserstoff während 2 Stunden. Der Hydrier austrag wird vom Katalysator abfiltriert und über eine Glasfüllkörperkolonne fraktioniert. Man erhält bei 70 Torr nach einem Vorlauf, der im wesentlichen aus Wasser, Triäthylamin, Methanol und Triäthylammoniumformiat besteht, 181 Teile 2,2-Dimethylpropandiol-(1,3) vom Siedepunkt 138 bis 140°C (Schmelzpunkt 127 bis 128°C. Estergehalt 0,11 Gew.%), entsprechend 87 % der Theorie, bezogen auf jeden der Ausgangsstoffe.

Der wäßrige Vorlauf wird zur vollständigen Rückgewinnung des Triäthylamins mit etwas Natronlauge auf pH 12 bis 13 eingestellt



und zur Isolierung des Triäthylamins bei Normaldruck destilliert. Man erhält ein 50 bis 60 Gew.% Triäthylamin enthaltendes Destillat.

#### Beispiel 2

Durch ein senkrecht stehendes, mit Siebboden und am oberen Ende mit einem Rückflußkühler versehenes Reaktionsrohr (mit Glasfüllkörpern gefüllt) führt man über getrennte Zuleitungen stündlich ein Gemisch aus 72 Teilen Isobutyraldehyd und 8 Teilen Triäthylamin sowie 81 Teile einer 37%igen, wäßrigen Formaldehydlösung mit einer Verweilzeit von 40 Minuten bei einer Temperatur von 90 bis 95°C. Das am Kopf des Rohres ablaufende Reaktionsprodukt wird kontinuierlich über eine Einspritzpumpe zusammen mit Wasserstoff in einen Hochdruckreaktor eingegeben, der mit einem reduzierten Katalysator folgender Zusammensetzung gefüllt ist: 70,5 % Kobalt, 19,7 % Kupfer, 5,4 % Mangan und 4,2 % Phosphorsäure. Die Hydrierung erfolgt bei 170°C und 280 at. Die Abgasmenge beträgt hierbei 200 000 Volumenteile Wasserstoff/Stunde. Der Rohaustrag wird über eine Füllkörperkolonne fraktioniert. Man erhält nach einer Umsetzungsperiode von 5 Stunden 464 Teile 2,2-Dimethyl-propandiol-(1,3) vom Siedepunkt 138 bis 139°C bei 70 Torr (Schmelzpunkt 127,5 bis 128,5°C; Estergehalt 0,09 Gew.%), entsprechend 89,2 % der Theorie, bezogen auf jeden der eingesetzten Ausgangsstoffe.

Patentanspruch

Verfahren zur Herstellung von 2,2-Dimethylpropandiol-(1,3) durch Umsetzung von Isobutyraldehyd und Formaldehyd in Gegenwart eines basischen Katalysators und anschließender Hydrierung des gebildeten 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropanals in Gegenwart eines Hydrierkatalysators, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung der Aldehyde in Gegenwart von tertiären Aminen durchführt und das anfallende Reaktionsgemisch mit Wasserstoff hydriert.

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG

